

Quantitatively determining water content in water sample comprises partially atomizing water sample in gas phase containing oxidant and quantifying consumption of oxidant and/or oxidation product formed

Publication number: DE10012730

Publication date: 2001-07-05

Inventor: FIEBIG RAINER (DE); SCHULZE DETLEF (DE);
BAUMANN LARS (DE)

Applicant: FIEBIG RAINER (DE); SCHULZE DETLEF (DE);
BAUMANN LARS (DE)

Classification:

- international: G01N31/00; G01N31/00; (IPC1-7): G01N33/18

- european: G01N31/00C

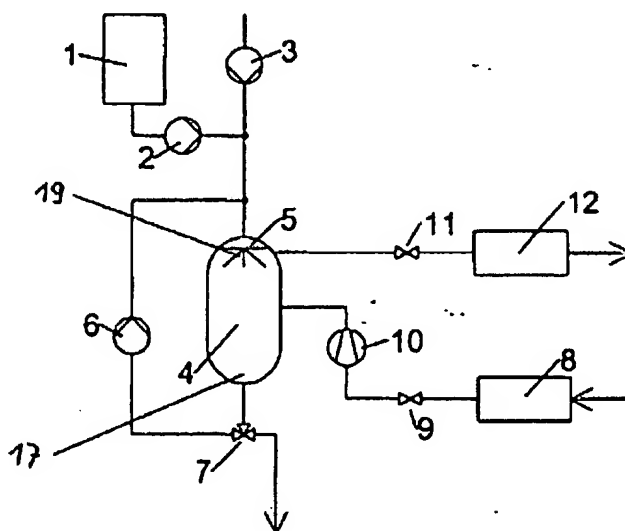
Application number: DE20001012730 20000316

Priority number(s): DE20001012730 20000316

Report a data error here

Abstract of DE10012730

Quantitatively determining the water content, especially the chemical oxygen requirement and/or the total organic carbon, in a water sample comprises partially atomizing the water sample in a gas phase containing an oxidant and quantifying the consumption of oxidant and/or oxidation product formed using a gas phase measurement. An Independent claim is also included for an apparatus for carrying out the above process comprising a reactor (4), a water sample introduction device (3), an atomizing device (19), an oxidant introduction device (9, 10), a detector (12) for the oxidant and/or oxidation product concentration which delivers signals correlated with the concentrations, and an evaluation device for signals of the detector.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 100 12 730 C 1

⑨ Int. Cl.⁷:
G 01 N 33/18

⑳ Aktenzeichen: 100 12 730.4-52
㉑ Anmeldetag: 16. 3. 2000
㉒ Offenlegungstag: -
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 5. 7. 2001

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:

Fiebig, Rainer, Dr.-Ing., 13353 Berlin, DE; Schulze,
Detlef, Dr., 12109 Berlin, DE; Baumann, Lars,
Dipl.-Ing., 12207 Berlin, DE

⑦④ Vertreter:

Albrecht, Lüke & Jungblut Patentanwälte, 14195
Berlin

⑦② Erfinder:

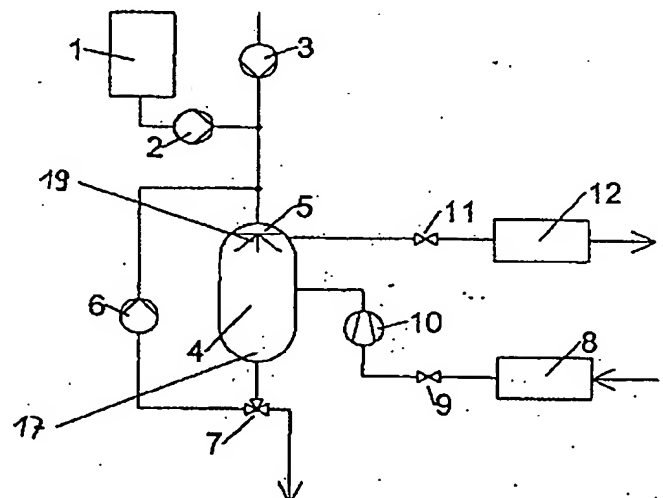
gleich Patentinhaber

⑤⑤ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 198 20 800 A1
DE 197 27 839 A1

⑤④ Verfahren zur quantitativen Bestimmung oxidierbarer Wasserinhaltsstoffe und Vorrichtung zur Durchführung
des Verfahrens

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur quantitativen
Bestimmung oxidierbarer Wasserinhaltsstoffe und eine
Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens, insbeson-
dere von CSB und/oder TOC, in einer in einen Reaktor (4)
eingebrachten Wasserprobe, wobei die Wasserinhalts-
stoffe mit einem gasförmig zugeführten Oxidationsmittel
zu einem Oxidationsprodukt oxidiert werden und dabei
die Quantifizierung der Wasserinhaltsstoffe durch Quanti-
fizierung des Verbrauchs an Oxidationsmittel und/oder
durch Quantifizierung gebildeter Oxidationsprodukte er-
folgt. Sie ist dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserpro-
be in einer das Oxidationsmittel enthaltenden Gasphase
zumindest zum Teil vernebelt wird und daß die Quanti-
fizierung des Verbrauchs an Oxidationsmittel und/oder ge-
bildeter Oxidationsprodukte durch Gasphasenmessung
erfolgt.



DE 100 12 730 C 1

BEST AVAILABLE COPY

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung oxidierbarer Wasserinhaltsstoffe und eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens, insbesondere von CSB und/oder TOC, in einer in einen Reaktor eingebrachten Wasserprobe, wobei die Wasserinhaltsstoffe mit einem gasförmig zugeführten Oxidationsmittel zu einem Oxidationsprodukt oxidiert werden und wobei die Quantifizierung der Wasserinhaltsstoffe durch Quantifizierung des Verbrauchs an Oxidationsmittel und/oder durch Quantifizierung gebildeter Oxidationsprodukte erfolgt. Als oxidierbare Wasserinhaltsstoffe kommen insbesondere Kohlenwasserstoffe sowie beliebige Kohlenwasserstoffderivate in Frage. CSB steht für Chemischer Sauerstoff Bedarf. TOC steht für Total Organic Carbon. Im Falle der Bestimmung von CSB erfolgt eine Quantifizierung der Wasserinhaltsstoffe durch Quantifizierung des Verbrauchs an Oxidationsmittel. Im Falle von TOC erfolgt die Quantifizierung dagegen durch Quantifizierung gebildeter Oxidationsprodukte. Als Oxidationsmittel kommt bspw. Ozon in Frage. Aber auch O_2 kann eingesetzt werden, dann wird durch Differenzbestimmung von O_2 Mengen vor und nach einer Reaktion der Sauerstoffverbrauch ermittelt. Oxidationsprodukte sind Kohlenoxide, insbesondere Kohlendioxid. Es handelt sich gleichsam um komplementäre Meßgrößen, welche beide letztendlich ein Maß für die oxidierbaren Wasserinhaltsstoffe sind.

Die Bestimmung von CSB (bzw. TOC) hat in der Wasser- und Abwasseruntersuchung bei der Bewertung der organischen Belastung eine zentrale Bedeutung. Bei dem existierenden DIN-Verfahren handelt es sich um eine naß-chemische Methode, bei der nicht abbaubare toxische Substanzen eingesetzt werden, welche als Analysenrückstände aufwendig entsorgt werden müssen. Eine Automatisierung dieses Verfahrens zur kontinuierlichen Meßwerterfassung ist zudem nur mit erheblichem verfahrenstechnischen Aufwand möglich. Eine solche Automatisierung ist dagegen besonders wünschenswert im Zusammenhang mit der Prozeßautomatisierung von kommunalen und industriellen Abwasserreinigungsanlagen.

Zur Bestimmung von CSB sind verschiedene Technologien bekannt. Die Literaturstellen DE 37 07 815 A1 und DE 38 27 577 A1 beschreiben eine elektrochemische Oxidation der Wasserinhaltsstoffe an einer in eine Wasserprobe eingebrachten Anode. Im Zuge der anodischen Oxidation wird ein elektrisches Signal erhalten, welches ein Maß für den Gehalt an oxidierbaren Wasserinhaltsstoffen darstellt. Im Rahmen der in der Literaturstelle DE 44 06 612 A1 beschriebenen Maßnahmen wird das Oxidationsmittel an der Oberfläche von Titandioxidpartikeln gebildet, welche in der Wasserprobe suspendiert sind. Die Bestimmung oxidierbarer Wasserinhaltsstoffe erfolgt durch Messung der Abnahme der Konzentration an in der flüssigen Phase gelöstem Sauerstoff mittels einer in die Wasserprobe eingetauchten Elektrode. Ein Verfahren der eingangs genannten Art ist bekannt aus der Literaturstelle WO 90/01696, wobei Ozon in der Wasserprobe in Lösung gebracht wird und der durch Reaktion mit den oxidierbaren Wasserinhaltsstoffen entstehende Ozonverbrauch auf elektrochemischem Wege bestimmt wird.

Den vorstehenden Verfahren ist gemeinsam, daß die Oxidation der Wasserinhaltsstoffe in der homogenen Flüssigphase durchgeführt wird. Dies hat einerseits zur Folge, daß sich vergleichsweise langsame Reaktionszeiten einstellen aufgrund der transportkinetikbestimmten relativ geringen Stoffströme an Oxidationsmittel durch die Wasserprobe. Im Falle der Verwendung von bspw. Ozon als Oxidationsmittel kommt hinzu, daß die Löslichkeit des Oxidationsmittels

in Wasser vergleichsweise niedrig ist, so daß zwecks Erzielung annehmbarer Reaktionszeiten die Wasserprobe zudem verdünnt werden muß. Hierdurch leidet die Genauigkeit und der Verdünnungsprozeß ist zudem eine störende Fehlerquelle. Schließlich ist festzustellen, daß Messungen in der homogenen Flüssigphase, bspw. mittels elektrochemischer Zellen, problematisch sind aufgrund von Verschmutzungen und folglich Kennlinienänderungen der eingetauchten Meßzellen.

Die Literaturstelle DE 197 27 839 A1 beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung von Wasserinhaltsstoffen, wobei eine wässrige Probe in einem Verbrennungsgefäß verdampft und verbrannt wird und wobei das Verbrennungsprodukt in einem Detektor zur Konzentrationsbestimmung einer gasförmigen Verbindung zugeführt wird. Die Literaturstelle DE 198 20 800 A1 beschreibt eine automatisierte Probenahme und Auswertung, in deren Rahmen an sich zum Stand der Technik gehörende Verfahren zur Bestimmung anorganisch und/oder organisch gebundenen Kohlenstoffs eingesetzt werden.

Der Erfindung liegt demgegenüber das technische Problem zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur quantitativen Bestimmung oxidierbarer Wasserinhaltsstoffe anzugeben, welche kurze Meßzeiten bei hoher Meßgenauigkeit erlauben.

Zur Lösung dieses technischen Problems lehrt die Erfindung, daß die Wasserprobe in einer das Oxidationsmittel enthaltenden Gasphase zumindest zum Teil vernebelt wird, und daß die Quantifizierung des Verbrauchs an Oxidationsmittel und/oder gebildeter Oxidationsprodukte durch Gasphasenmessung erfolgt. Weiterhin wird die Aufgabe erfindungsgemäß mit dem im Anspruch 10 angegebenen Merkmalen gelöst. Der Ausdruck der Vernebelung bezeichnet die Erzeugung eines Aerosols. Hierbei wird eine Flüssigkeit in mikroskopische Tröpfchen verwandelt, welche in der Gasphase nahezu in einem Schwebezustand sind. Typische Größen der Tröpfchen liegen im Bereich von $0,1\text{ }\mu\text{m}$ – $300\text{ }\mu\text{m}$, wobei mindestens 50% der erzeugten Tröpfchen in dem Größenbereich, wie angegeben, liegen. Die Wasserprobe kann insgesamt oder auch nur teilweise vernebelt werden. Typischerweise liegen 1–100 Gew.-%, vorzugsweise 5–100 Gew.-%, höchst vorzugsweise 30–100 Gew.-%, der Wasserprobe, gemittelt über die Dauer einer Messung bzw. Oxidationsreaktion, als Aerosol im Reaktor vor. Die Gasphasenmessung von bspw. Ozon oder Kohlendioxid kann mit üblicher Sensorik erfolgen. Ozon läßt sich bspw. mittels einer handelsüblichen UV-Meßzelle messen. Ebenso sind (vorzugsweise selektive) Halbleitersensoren einsetzbar. Es kann aber auch nichtselektive Gasphasenanalytik eingesetzt werden, sofern ein quantitativer Meßwert für zumindest das Oxidationsmittel und/oder das Oxidationsprodukt erhalten wird. Ein Beispiel hierfür ist die Gaschromatographie.

Die Erfindung macht sich mehrere Erkenntnisse zu Nutze. Eine erste Erkenntnis besteht darin, daß durch Vernebelung zumindest eines Teils der Wasserprobe das Oberflächen-/Volumenverhältnis um Größenordnungen erhöht wird. Dies ermöglicht einen beachtlich höheren Mengestrom an Oxidationsmittel und/oder Oxidationsprodukten durch die Grenzfläche flüssig/Gas. Hinzu kommt, daß aufgrund der kleinen räumlichen Ausdehnung der Tröpfchen nur sehr geringe Transportwege für eine nahezu homogene Durchsetzung der Tröpfchen mit Oxidationsmittel erforderlich sind. Im Ergebnis lassen sich bei bspw. turbulenter Durchmischung des Aerosols beachtlich erhöhte Gesamtumsatzraten und Stofftransfers erreichen. Der Erfindung liegt die weitere Erkenntnis zugrunde, daß durch Messung der Abnahme der Konzentration an gasförmig zugeführtem Oxidationsmittel oder der Zunahme an gasförmigem Oxi-

tionsprodukt in der Gasphase eine störende Kontamination der verwendeten Detektoren kaum noch eintritt. Im Ergebnis sind die Messungen gegenüber dem Stand der Technik in kürzerer Zeit durchführbar und von höherer Genauigkeit und Langzeitstabilität.

Grundsätzlich kann die Vernebelung auf verschiedenste Weisen erfolgen. Hier kommen übliche Düsen, wie Zweistoffdüsen oder Tellerverteilerdüsen in Frage. Ebenso ist der Einsatz von mit hohen Drücken arbeitenden Einspritzdüsen, wie aus der Kfz-Technik bekannt, möglich, welche dann die Vernebelung bewirken. Bevorzugt ist jedoch, daß die Wasserprobe mittels eines Ultraschallzerstäubers vernebelt wird. Ultraschallzerstäuber bestehen typischerweise aus einem flächigen Piezoelement, welches mit hohen Frequenzen, beispielsweise im Bereich von 100 kHz bis 5 MHz, betrieben wird. Hierbei werden durch die mit der Flüssigphase in Kontakt stehenden Flächen des Piezoelements feinste Tröpfchen erzeugt und aus der Flüssigphase geschleudert. Bei Betriebsfrequenzen im Bereich von 50 bis 300 kHz, insbesondere 100 bis 150 kHz, werden Tröpfchen der Größe von typischerweise 10 bis 100 µm (50% der Tröpfchen) gebildet, wobei das Verteilungsmaximum (bezogen auf die Anzahl) im Bereich von 10 bis 20 µm liegt. Bei Betriebsfrequenzen im Bereich von 1 bis 5 MHz, insbesondere von 1 bis 2 MHz, liegt die Tröpfchengröße (50% der Tröpfchen) typischerweise im Bereich von 0,1 bis 10 µm.

Vorzugsweise wird die Oxidation oberhalb von 1 bar (absoluter Druck im Reaktor), vorzugsweise bei 1,1–5 bar, höchst vorzugsweise bei 1,5–2,5 bar durchgeführt. Mittels einer solchen Druckerhöhung lassen sich die Reaktionszeiten weiter verringern, da hierbei die Menge an in den Tröpfchen gelöstem Oxidationsmittel erhöht wird. Bei entsprechender Auslegung der Komponenten kann aber auch mit Drücken bis zu 2000 bar gearbeitet werden. Hierfür sind dann zur Zuführung beispielsweise der Wasserproben geeignete Einspritzdüsen zu verwenden.

In einer zweckmäßigen Ausbildung der Erfindung ist in der Gasphase ein heterogener Katalysator für die Oxidation, vorzugsweise ein 3d oder 4d Übergangsmetall(-Verbindung), insbesondere CuO angeordnet. Mit Hilfe dieses Katalysators kann die Reaktion des Oxidationsmittels mit den Wasserinhaltsstoffen noch weiter gesteigert werden.

In verfahrenstechnischer Hinsicht sind verschiedene Arbeitsweisen möglich. Zum ersten ist es möglich, daß die Zufuhr der Wasserprobe und/oder des Oxidationsmittels zum Reaktor und/oder die Quantifizierung des Verbrauchs an Oxidationsmittel und/oder die Quantifizierung gebildeter Oxidationsprodukte kontinuierlich erfolgen. Alternativ hierzu können die genannten Prozesse aber auch diskontinuierlich durchgeführt werden. Bei diskontinuierlicher Verfahrensweise kann es sich empfehlen, zwei Reaktoren einzurichten und diese parallel und wechselweise zu betreiben.

Grundsätzlich kann die Vernebelung an einem beliebigen Ort des Reaktors erfolgen, beispielsweise seitlich. Im einzelnen ist es jedoch bevorzugt, wenn die Zufuhr sowie die Vernebelung der Wasserprobe in einem Reaktorkopf erfolgen und ein sich im Reaktor absetzender Teil der Wasserprobe von einem Reaktorboden kontinuierlich oder diskontinuierlich abgezogen und dem Reaktorkopf wieder zugeführt wird. In einer demgegenüber einfacheren ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann die Vernebelung in einem die Wasserprobe als Sumpf enthaltenden Reaktorboden erfolgen. Dann ist kein Umlauf des sich absetzenden Teils der Wasserprobe erforderlich. Im Falle bspw. eines Ultraschallzerstäubers ist das Piezoelement dann in dem Sumpf relativ nahe unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche eingetaucht.

Die Erfindung betrifft auch eine Vorrichtung zur Durch-

führung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit einem Reaktor, mit einer Wasserprobenzuführeinrichtung, mit einer im Reaktor angeordneten Vernebelungsvorrichtung, mit einer Oxidationsmittelzuführeinrichtung und mit einem Detektor für Oxidationsmittel- und/oder Oxidationsproduktkonzentrationen, welcher mit den Konzentrationen korrelierte Signale liefert, sowie mit einer Auswerteeinheit für Signale des Detektors. Eine Wasserprobenzuführeinrichtung kann im Kern aus einer Zuleitung zum Reaktor sowie darin eingerichteter Pumpe und/oder Absperrventil gebildet sein. In jedem Fall lassen sich Pumpe und/oder Absperrventil so steuern, daß eine definierte Menge an Wasserprobe dem Reaktor zugeführt wird. Die Oxidationsmittelzuführeinrichtung besteht im Kern aus einer Zuführleitung sowie einem Absperrventil. Es ist jedoch möglich, daß im Rahmen der Zuführleitung ein Verdichtungsaggregat eingerichtet ist, wodurch der Druck des zugeführten Oxidationsmittels und letztendlich der Druck der Gasphase im Reaktor erhöht werden. Der Detektor kann grundsätzlich im Rahmen des Reaktors eingerichtet sein. Dann empfiehlt es sich, Maßnahmen zu treffen, daß sich im Bereich des Detektors keine Flüssigkeitsfilme niederschlagen können. Es ist aber auch möglich, den Detektor außerhalb des Reaktors anzubringen und über eine mit einem Entnahmeventil ausgestattete Entnahmeleitung Gasphasenproben abzusaugen. Im Rahmen der Wasserprobenzuführeinrichtung ist es schließlich möglich, der Wasserprobe definierte Mengen von nicht oxidierbaren Wasserinhaltsstoffen enthaltendem Wasser zuzugeben. Hierdurch wird eine vorgebbare Verdünnung der Wasserprobe eingerichtet. Es versteht sich dann, daß der Verdünnungsfaktor im Rahmen der Auswertung in der Auswerteeinheit berücksichtigt wird.

Bei Betrieb einer erfindungsgemäßen Vorrichtung empfiehlt sich generell, als Referenzwerte Nullmessungen (mit von oxidierbaren Wasserinhaltsstoffen freien Wasserproben) und/oder Kalibriermessungen (mit Wasserproben, welche definierte Mengen oxidierbarer Wasserinhaltsstoffe enthalten) zu gewinnen und in die Auswertung der Detektorsignale einzubeziehen.

Eine erfindungsgemäße Vorrichtung kann dadurch weitergebildet sein, daß die Vernebelungsvorrichtung im Reaktorkopf angeordnet ist, wobei eine Entnahmevorrichtung am Reaktorfuß eingerichtet ist, wobei die Entnahmevorrichtung und der Reaktorkopf über einen durch eine Kreislaufpumpe betreibbaren Kreislaufleitung miteinander verbunden sind und wobei die Förderrichtung der Kreislaufpumpe zum Reaktorkopf weist. Eine Messung kann dann wie folgt durchgeführt werden. Zunächst wird über die Oxidationsmittelzuführeinrichtung eine vorgegebene Menge an Oxidationsmittel in den Reaktor eingebracht. Dann wird die Oxidationsmittelzuführeinrichtung geschlossen. Hieran anschließend wird eine definierte Menge an Wasserprobe mittels der Wasserprobenzuführeinrichtung in den Reaktor gegeben und dort vernebelt. Nach einer vorgegebenen Reaktionszeit wird die Oxidationsmittelzuführeinrichtung wieder geöffnet und gleichzeitig ein Entnahmeventil offengeschaltet.

Hierdurch erfolgt eine Entnahme von Gas aus dem Reaktor durch das Entnahmeventil und Zufuhr der Gasprobe zum Detektor mit anschließender Messung. Durch Vergleich zwischen einem Referenzsignal und dem Probensignal wird dann die Konzentration an oxidierbaren Wasserinhaltsstoffen in der Wasserprobe z. B. CSB, berechnet. Alternativ hierzu kann aber auch kontinuierlich gearbeitet werden. Dann werden dem Reaktor ständig Wasserprobe und Oxidationsmittel zugeführt. Es ergibt sich am Detektor ein Signal für eine Abnahme der Konzentration an Oxidationsmittel in der Gasphase gegenüber einer Referenzmessung bei Einsatz einer Wasserprobe ohne oxidierbare Wasserinhaltsstoffe.

Wenn gemäß der vorstehenden diskontinuierlichen Arbeitsweise vorgegangen werden soll, so können zwei oder mehr Reaktoren parallel geschaltet sein, wobei mit Umschaltventilen die Wasserprobenzuführeinrichtung, die Oxidationsmittelzuführeinrichtung und der Detektor wechselweise an einem der Reaktoren anschaltbar sind. Im Falle der Zugabe von keine oxidierbare Wasserinhaltsstoffe enthaltenden Wasser zur Wasserprobe zwecks Verdünnung versteht es sich, daß auch hierfür ein Umschaltventil vorgesehen sein kann.

Alternativ oder ergänzend zu der Einrichtung einer Vernebelungsvorrichtung im Reaktorkopf kann eine Vernebelungsvorrichtung im Reaktorfuß angeordnet sein, wobei dann die Vernebelungsvorrichtung in dem einen Sumpf bildenden Teil der Wasserprobe eintaucht.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von lediglich Ausführungsbeispiele darstellenden Figuren näher erläutert.

Es zeigen:

Fig. 1 eine Ausführungsform einer Vorrichtung mit Vernebelungsvorrichtung im Reaktorkopf,

Fig. 2 eine Ausführungsform einer Vorrichtung für wechselweisen diskontinuierlichen Meßbetrieb und

Fig. 3 eine Ausführungsform einer Vorrichtung mit Vernebelungsvorrichtung im Reaktorfuß.

In der Fig. 1 erkennt man einen Reaktor 4, in dessen Reaktorkopf 5 eine Vernebelungsvorrichtung 19 angebracht ist. Im Ausführungsbeispiel ist die Vernebelungsvorrichtung 19 ein Ultraschallzerstäuber. Mit dem Reaktorkopf 5 bzw. der Vernebelungsvorrichtung 19 verbunden ist eine bspw. als Rollpumpe ausgeführte Wasserprobenzuführeinrichtung 3. Wahlweise ist gleichzeitig aus einem Vorratsgefäß 1 über eine Verdünnungswasserzuführeinrichtung 2 Verdünnungswasser in vorgegebenen Verhältnissen der Wasserprobe zugebar. Weiterhin vorgesehen ist eine Oxidationsmittelquelle 8, im Ausführungsbeispiel ein Ozongenerator. Die Oxidationsmittelquelle 8 ist über eine Oxidationsmittelzuführeinrichtung 9, 10, ausgebildet als Absperrventil 9 und Kompressor 10, an den Reaktor 4 angeschlossen. Mittels des Kompressors 10 erfolgt eine Anhebung des Druckes im Reaktor auf ca. 1,5 bar. Über ein Entnahmeventil 11 kann eine Gasphasenprobe dem Reaktor 4 entnommen und dem Detektor 12, einem UV-Ozondetektor, zugeführt werden. Am Reaktorfuß 17 ist eine als Umschaltventil ausgebildete Entnahmevorrichtung 7 vorgesehen, welche über eine Kreislaufpumpe 6 mit dem Reaktorkopf 5 verbunden ist. Mittels der Kreislaufpumpe 6 wird die absetzende Wasserprobe wieder dem Reaktorkopf 5 und somit der Vernebelungsvorrichtung 19 zugeführt. Die Betriebsweise ist wie folgt. Zunächst wird über die Oxidationsmittelzuführeinrichtung 9, 10 eine vorgegebene Menge an Ozon in den Reaktor 4 eingebracht. So dann wird die Oxidationsmittelzuführeinrichtung 9, 10 geschlossen und über die Wasserprobenzuführeinrichtung 3, ggf. verdünnt, eine Wasserprobe dem Reaktorkopf 5 aufgegeben. Hier wird die Wasserprobe vernebelt und es findet die Reaktion mit dem Oxidationsmittel statt. Hierbei wird ein sich absetzender Teil der Wasserprobe über die Kreislaufpumpe 6 umgepumpt. Nach einer vorgegebenen Reaktionszeit wird durch gleichzeitiges Öffnen der Oxidationsmittelzuführeinrichtung 9, 10 und des Entnahmeventils 11 eine Gasprobe aus dem Reaktor 4 zu dem Detektor 12 gedrückt und dort analysiert. Das Signal des Detektors 12 wird einer Auswerteeinheit zugeführt und in der Auswerteeinheit mit dem Referenzsignal verglichen, wobei letztendlich der CSB berechnet wird. Alternativ kann auch kontinuierlich gemäß dem allgemeinen Teil der Beschreibung gearbeitet werden.

In der Fig. 2 erkennt man eine Vorrichtung grundsätzlich gleichen Aufbaus. Hierbei sind der Reaktor 4, 4', das Um-

schaltventil 7, 7' sowie die Kreislaufpumpe 6, 6' jedoch doppelt ausgeführt. Die Wasserprobenzuführeinrichtung 3, die Oxidationsmittelzuführeinrichtung 9, 10 und der Detektor 12 sowie der Verdünnungswasserbehälter 1 sind dabei über Umschaltventile 13, 14, 15, 16 wechselweise an einen der beiden Reaktoren 4, 4' anschaltbar. Der Betrieb erfolgt grundsätzlich wie vorstehend beschrieben, wobei während der Reaktionszeit für einen Reaktor 4 in dem anderen Reaktor die beschriebenen Zuführverfahrensschritte oder Entnahmeverfahrensschritte durchgeführt werden. Hierbei erfolgt die Abstimmung so, daß nach beendeter Reaktion im Reaktor 4 die Reaktionszeit im Reaktor 4' beginnt.

Folglich kann nunmehr im Reaktor 4 wiederum eine Messung eingeleitet werden und so fort.

In der Fig. 3 erkennt man eine zum Gegenstand der Fig. 1 alternative Ausführungsform, in welcher die Vernebelungsvorrichtung 19 im Reaktorfuß 17 angeordnet ist. Hierdurch wird eine Rückführung sich absetzenden Probenwassers und somit eine Kreislaufpumpe 6 entbehrlich. Ansonsten erfolgt der Betrieb der Vorrichtung gemäß Fig. 3 ganz entsprechend jener der Fig. 1. Selbstverständlich kann auch beim Gegenstand der Fig. 1 mit zusätzlicher Vernebelung im Reaktorfuß 17 gearbeitet werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur quantitativen Bestimmung oxidierbarer Wasserinhaltsstoffe, insbesondere von CSB und/oder IOC, in einer in einen Reaktor (4) eingebrachten Wasserprobe, wobei die Wasserinhaltsstoffe mit einem gasförmig zugeführten Oxidationsmittel zu einem Oxidationsprodukt oxidiert werden und wobei die Quantifizierung der Wasserinhaltsstoffe durch Quantifizierung des Verbrauchs an Oxidationsmittel und/oder durch Quantifizierung gebildeter Oxidationsprodukte erfolgt, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserprobe in einer das Oxidationsmittel enthaltenden Gasphase zumindest zum Teil vernebelt wird, und daß die Quantifizierung des Verbrauchs an Oxidationsmittel und/oder gebildeter Oxidationsprodukte durch Gasphasenmessung erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserprobe mittels eines Ultraschallzerstäubers (19) vernebelt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidation oberhalb 1 bar, vorzugsweise bei 1,1–5 bar, höchst vorzugsweise bei 1,5–2,5 bar durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–3, dadurch gekennzeichnet, daß in der Gasphase ein heterogener Katalysator für die Oxidation, vorzugsweise eine 3d oder 4d Übergangsmetallverbindung oder ein solches Übergangsmetall, insbesondere CuO, angeordnet ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–4, dadurch gekennzeichnet, daß die Zufuhr der Wasserprobe und/oder des Oxidationsmittels zum Reaktor (4) und/oder die Quantifizierung des Verbrauchs an Oxidationsmittel und/oder die Quantifizierung gebildeter Oxidationsprodukte kontinuierlich erfolgen.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–4, dadurch gekennzeichnet, daß die Zufuhr der Wasserprobe und/oder des Oxidationsmittels zum Reaktor (4) und/oder die Quantifizierung des Verbrauchs an Oxidationsmittel und/oder die Quantifizierung gebildeter Oxidationsprodukte diskontinuierlich erfolgen.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die Zufuhr der Wasserprobe und des Oxidationsmittels zum Reaktor (4) sowie die Quantifizierung des Verbrauchs an Oxi-

dationsmittel und/oder die Quantifizierung gebildeter Oxidationsprodukte wechselweise in zwei Reaktoren (4), (4') erfolgen.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-7, dadurch gekennzeichnet, daß die Zufuhr sowie die Vernebelung der Wasserprobe in einem Reaktorkopf (5) erfolgen, und daß ein sich im Reaktor (4) absetzender Teil der Wasserprobe von einem Reaktorboden (17) kontinuierlich oder diskontinuierlich abgezogen und dem Reaktorkopf (5) wieder zugeführt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-7, dadurch gekennzeichnet, daß die Vernebelung in einem die Wasserprobe als Sumpf enthaltenden Reaktorboden (17) erfolgt.

10. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1-9, mit einem Reaktor (4), mit einer Wasserprobenzufuhreinrichtung (3), mit einer im Reaktor (4) angeordneten Vernebelungsvorrichtung (19), mit einer Oxidationsmittelzufuhreinrichtung (9, 10), mit einem Detektor (12) für Oxidationsmittel- und/oder Oxidationsproduktkonzentrationen, welcher mit den Konzentrationen korrelierte Signale liefert, sowie mit einer Auswertereinheit für Signale des Detektors (12).

11. Vorrichtung nach Anspruch 10, wobei die Vernebelungsvorrichtung (19) im Reaktorkopf (5) angeordnet ist, wobei eine Entnahmevorrichtung (7) am Reaktorfuß (17) eingerichtet ist, wobei die Entnahmevorrichtung (7) und der Reaktorkopf (5) über eine durch eine Kreislaufpumpe (6) betreibbare Kreislaufleitung miteinander verbunden sind und wobei die Förderrichtung der Kreislaufpumpe (6) zum Reaktorkopf (5) weist.

12. Vorrichtung nach Anspruch 10 oder 11, wobei zwei Reaktoren (4, 4') parallel geschaltet sind und wobei mit Umschaltventilen (13, 14, 15, 16) die Wasserprobenzufuhreinrichtung (3), die Oxidationsmittelzufuhreinrichtung (9, 10) und der Detektor (12) wechselweise an einem der Reaktoren (4, 4') anschaltbar sind.

13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10, 12, wobei die Vernebelungsvorrichtung (19) im Reaktorfuß (17) angeordnet ist.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

Fig.1

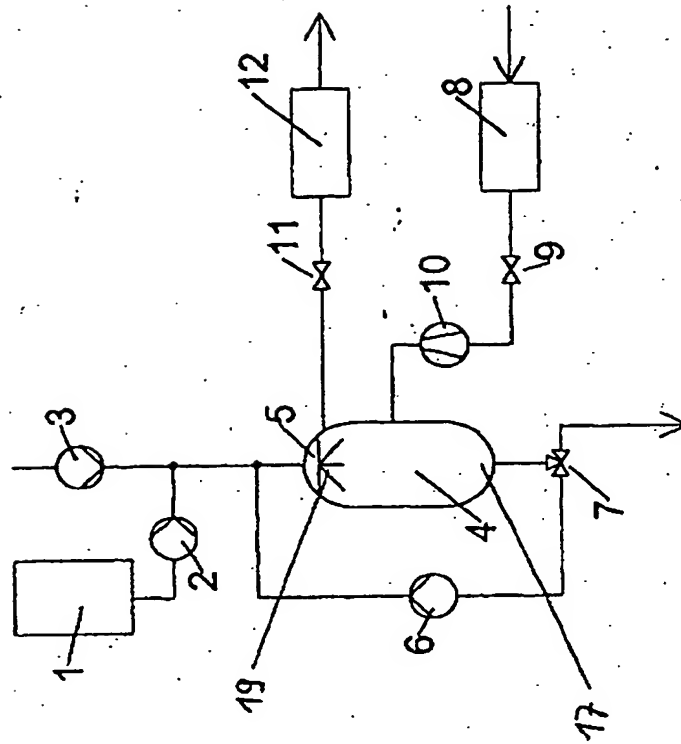


Fig. 2

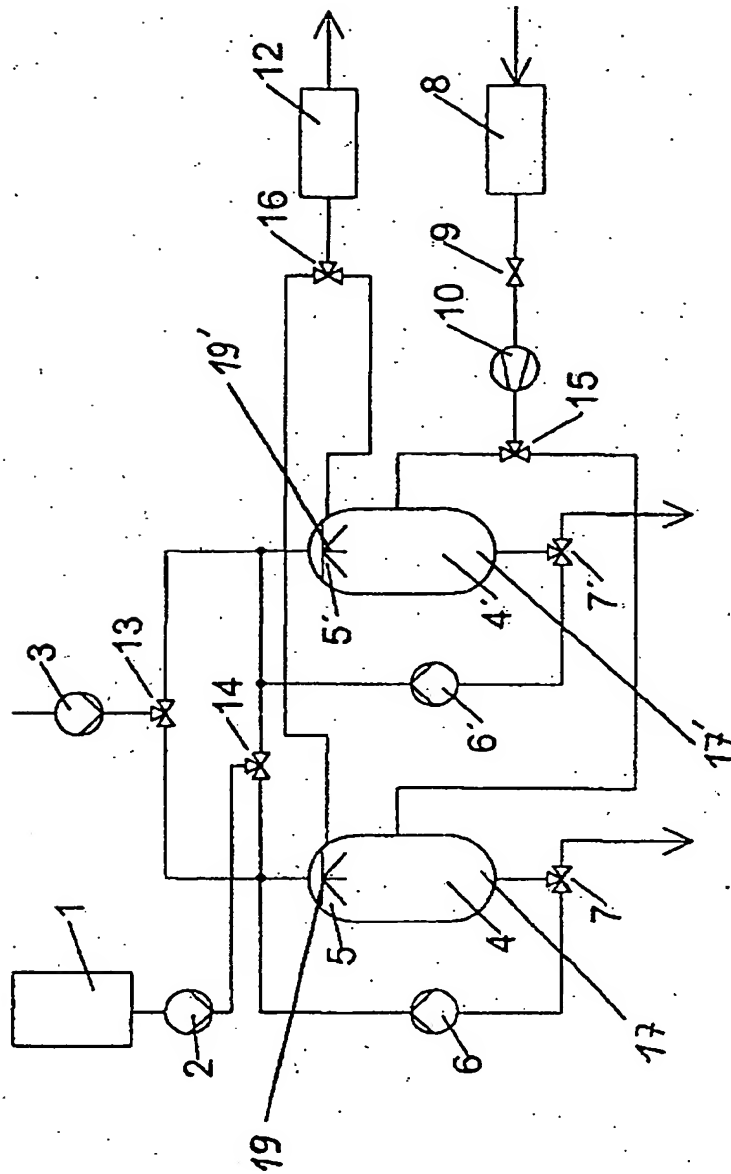


Fig.3

